

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

SADH
#3
10.12.01
PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of:

Akira KUNIMOTO et al.

Serial Number: ~~Not Assigned~~ 09/884340

Filed: June 20, 2001

For: NOx SENSOR

Examiner: ~~Not Assigned~~ Tung

Art Unit: ~~Not Assigned~~ 1743

JC997 U.S. PTO
09/884340
06/20/01

CLAIM TO PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

Assistant Commissioner
for Patents
Washington, D.C. 20231

June 20, 2001

Sir:

The benefit of the filing date of each of the following prior foreign applications is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2000-187185, filed June 22, 2000, and Japanese Patent Application No. 2001-041934, filed February 19, 2001.

In support of this claim, the requisite certified copy of each of said original foreign applications is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicant has complied with the requirements of 35 U.S.C. § 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of these documents.

U.S. PATENT APPLN. S.N. Not Assigned
CLAIM TO PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

In the event any fees are required, please charge our Deposit
Account No. 111833.

Respectfully submitted,

KUBOVCIK & KUBOVCIK



Keiko Tanaka Kubovcik
Reg. No. 40,428

Atty. Case No. KUW-044
The Farragut Building
Suite 710
900 17th Street, N.W.
Washington, D.C. 20006
Tel: (202) 887-9023
Fax: (202) 887-9093
KTK/emd

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JC997 U.S. PTO
09/884340
06/20/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 2月19日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-041934

出 願 人

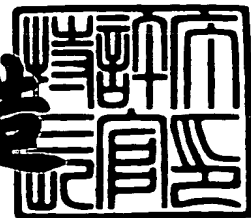
Applicant (s):

株式会社リケン

2001年 3月30日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3024534

【書類名】 特許願

【整理番号】 PRK1547

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G01N 27/58
G01N 27/26

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県熊谷市末広 4 - 1 4 - 1 株式会社リケン 熊谷
事業所内

【氏名】 長谷井 政治

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県熊谷市末広 4 - 1 4 - 1 株式会社リケン 熊谷
事業所内

【氏名】 小野 敬

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県熊谷市末広 4 - 1 4 - 1 株式会社リケン 熊谷
事業所内

【氏名】 国元 晃

【特許出願人】

【識別番号】 000139023

【氏名又は名称】 株式会社リケン

【代表者】 小口 邦彦

【代理人】

【識別番号】 100070518

【弁理士】

【氏名又は名称】 桑原 英明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001683

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0007721

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 窒素酸化物ガスセンサ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸素イオン伝導性を有するジルコニア固体電解質基板により囲まれた内部空間からなるガス検知室と、当該ガス検知室内のジルコニア固体電解質基板上に固定された窒素酸化物および酸素に活性な NO_x 検知電極と前記ジルコニア固体電解質基板上に固定された少なくとも酸素に活性な参照電極により構成される NO_x 検知セルと、前記ガス検知室内のジルコニア固体電解質基板上に固定された窒素酸化物および酸素に活性なアノード電極としての NO_x 変換電極と当該 NO_x 変換電極と対をなし前記ガス検知室外側のジルコニア固体電解質基板上に固定された酸素に活性なカソード電極としての対極より構成される NO_x 変換ポンプセルと、当該 NO_x 変換ポンプセルに所定の電位を付与するための電圧印加手段と、前記ガス検知室に連通し被検ガス雰囲気に通ずるガス導入口を有し、かつ無機質の多孔体が充填されたガス処理室と、および当該ガス処理室にて被検ガス中の還元性ガスを酸化させた後、被検ガス中の窒素酸化物を NO あるいは NO_2 に変換しながら前記 NO_x 検知電極と参照電極との間の電位差を測定する手段とにより構成され、もって被検ガス中の総 NO_x 濃度を検知することを特徴とする窒素酸化物ガスセンサ。

【請求項 2】 前記の多孔体が充填されたガス処理室と、 NO_x 検知セルが設置されるガス検知室との間に、酸素を少なくともガス処理室に供給するための電気化学的な酸素ポンプセル（酸素供給用ポンプセル）を配置した構成を特徴とする請求項 1 に記載の窒素酸化物ガスセンサ。

【請求項 3】 前記の多孔体が充填されたガス処理室と、 NO_x 検知セルが設置されるガス検知室との間に、ガス処理室およびガス検知室に連通する酸素ポンプ室を設け、当該酸素ポンプ室に酸素供給用ポンプセルを配置したことを特徴とする請求項 1 に記載の窒素酸化物ガスセンサ。

【請求項 4】 前記ガス処理室が、ガス検知室を、或いはガス検知室及び酸素ポンプ室を囲む前記ジルコニア固体電解質基板の一つを挟んで形成され、且つ前記ジルコニア固体電解質基板に設けられたガス拡散孔或いは多孔体を介してガ

ス検知室或いは酸素ポンプ室と連通することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の窒素酸化物ガスセンサ。

【請求項 5】 前記のガス処理室に充填される多孔体がゼオライト、ジルコニア、アルミナ、シリカのうち少なくとも 1 種或いは／及びその化合物を主成分とすることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の窒素酸化物ガスセンサ。

【請求項 6】 前記のガス処理室に充填される多孔体に触媒性の酸化物或いは／及び貴金属を担持したことを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の窒素酸化物ガスセンサ。

【請求項 7】 前記の触媒性の酸化物がセリアあるいはセリアとジルコニアとの固溶体からなることを特徴とする請求項 6 に記載の窒素酸化物ガスセンサ。

【請求項 8】 前記のガス処理室に充填される多孔体に担持される触媒性の貴金属が Pt, Pd, Ir, Au, Ru, Ag, Rh のうち 1 種以上からなることを特徴とする請求項 6 に記載の窒素酸化物ガスセンサ。

【請求項 9】 前記のガス処理室に充填される多孔体に担持される触媒性の貴金属の量が多孔体かさ容積に対して、 $0.1 \sim 30 \text{ mg/cm}^3$ であることを特徴とする請求項 6 に記載の窒素酸化物ガスセンサ。

【請求項 10】 前記のガス処理室に充填される多孔体の多孔度が 10～40%であることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の窒素酸化物ガスセンサ。

【請求項 11】 前記の酸素供給用ポンプセルのアノード電極が処理対象ガスおよび酸素に活性な物質からなることを特徴とする請求項 2 または 3 に記載の窒素酸化物ガスセンサ。

【請求項 12】 前記の処理対象ガスが炭化水素 (HC)、一酸化炭素 (CO)、水素 (H_2) であることを特徴とする請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載の窒素酸化物ガスセンサ。

【請求項 13】 前記のガス測定室に具備されるガス導入口を覆うようにして多孔質の保護膜が形成されていることを特徴とする請求項 1 乃至 12 のいずれかに記載の窒素酸化物ガスセンサ。

【請求項 1 4】 前記のガス検知室及びガス処理室、或いはガス検知室、ガス処理室及び酸素ポンプ室から構成されるガスセンサ素子の両側面をヒーター（基板）により挟み込んだ一体構造からなる請求項 1 乃至 1 3 のいずれかに記載の窒素酸化物ガスセンサ。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、窒素酸化物ガス、特に燃焼排ガス中の窒素酸化物の総濃度を検知する窒素酸化物ガスセンサに関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、自動車などのエンジン排ガス中に直接挿入して連続測定が行える全固体型ガスセンサが注目され、これらの研究開発について多くの報告がなされている。本発明者らも、既に排気ガス中の総 NO_x 濃度をリアルタイムに測定することができる、混成電位式の NO_x センサを提案している。たとえば、特開平 1 1 - 2 3 5 2 6 号公報では、ジルコニア固体電解質にて形成された内部空間からなるガス検知室内に混成電位式の NO_x 検知電極を設置し、同じ測定室内にそれと対面するように NO_x 変換電極（酸素ポンプセル）が設置されている。すなわち、排ガス中の NO_x （ NO および NO_2 ）を NO_2 単体ガスに電気化学的に変換し、 NO_x 検知極で総 NO_x 濃度としての NO_2 濃度を検知するものである。

特開平 1 1 - 2 3 5 2 6 号公報の例では、測定室内の NO_x を NO_2 に変換するための NO_x 変換ポンプセルと缶室内の酸素濃度を調節するための酸素ポンプセルが設置されている。また、前述した NO_x 検知極と参照極および缶室内の酸素濃度を測定するための酸素検知極が測定室内に設置されている。同一雰囲気中の酸素濃度に起因する酸素検知極の電位を NO_x 検知極の基準電位とすることにより、ガス検知室内の酸素濃度が変動しても NO_x センサの出力が影響を受け難いセンサ構成をとっている。

【0 0 0 3】

しかしながら、例えば自動車排ガス中では、測定しようとする NO_x 濃度の検

知精度に影響を与える可能性の高い炭化水素ガス（HC）やCO等の干渉ガスが同時に存在する。そのため、従来センサ素子では検知室内の酸素を高い濃度に維持するため、NO_x検知室の前段に酸素ポンプセルを設置し、検知室内に酸素を供給すると同時に当該酸素ポンプ電極（アノード極）表面でHC等を酸化除去しようとしていた。すなわち、検知室前段に設置される酸素ポンプ電極の触媒効果および測定室を形成しているジルコニア固体電解質等の触媒効果により測定室内に進入するHC、CO等の干渉性ガスを酸化させ、NO_x検知に影響を与えないH₂OやCO₂に変換するものである。

【0004】

ところが、特開平11-23526号公報のような従来方法では、被検ガス中の酸化除去対象ガスである還元性ガスの濃度が高くなり過ぎると前述の触媒効果による酸化除去が困難となる。すなわち、酸化除去されず残存したHCやCO等が検知室後段にあるNO_x検知電極に触れ、NO₂検知出力と逆向きの出力を与える。従って、このように還元性ガスの除去が不十分であると総NO_x濃度検知が不正確となる恐れが高い。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

前述のように、従来のセンサ構成（あるいは構造）においては、検知室内の酸素濃度を高く維持したり、酸素ポンプ電極やジルコニア固体電解質等の触媒効果によるだけでは被検ガス中のHC等の還元性ガスを十分に酸化除去することができない。そのため、被検ガス中にHC等の還元性ガスが多量に存在する場合は、総NO_x濃度を正確に測定できないという問題があった。すなわち、高濃度のHCやCO等の還元性ガスが共存していても、総NO_x濃度を正確に測定できる手段が望まれていた。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、このような課題を、以下に示す手段をもって解決することを提案する。すなわち、酸素イオン伝導性を有するジルコニア固体電解質により囲まれた内部空間からなるガス検知室と、このガス検知室内のジルコニア固体電解質上に

固定された窒素酸化物および酸素に活性な NO_x 検知電極とこの NO_x 検知電極と対をなす酸素に活性で窒素酸化物に活性でない参照電極により構成される NO_x 検知セルと、前記のガス検知室内の固体電解質上に固定された窒素酸化物および酸素に活性なアノード電極としての NO_x 変換電極とこの NO_x 変換電極と対をなし前記ガス検知室外側の固体電解質上に固定された酸素に活性なカソード電極により構成される NO_x 変換ポンプセルと、この NO_x 変換ポンプセルに所定の電位を付与するための電圧印加手段と、前記のガス検知室に連通し被検ガス雰囲気に通ずるガス導入口を有し、かつ無機質の多孔体が充填されたガス処理室と、ガス処理室にて被検ガス中の還元性ガスを酸化させた後、窒素酸化物中の NO を NO_2 に、あるいは NO_2 を NO に変換しながら前記 NO_x 検知電極と参照電極との間の電位差を測定する手段から構成される被検ガス中の総 NO_x 濃度を検知する窒素酸化物ガスセンサをもって解決手段とするものである。

これにより、 NO_x 変換電極などの酸素ポンプセルから供給される酸素がガス処理室の多孔体に充満するため、多孔体の触媒活性により還元性ガスを十分に酸化除去することができる。

【0007】

本発明のセンサ構成においては、ガス導入口を有する先述の多孔体が充填されたガス処理室と、 NO_x 検知電極が設置されるガス検知室との間に、 NO_x 変換ポンプセルとは別個の酸素を少なくともガス処理室に供給することのできる電気化学的な酸素ポンプセル（酸素供給用ポンプセル）を設置する。さらに、ガス処理室とガス検知室との間に、ガス処理室およびガス検知室の双方に連通する酸素ポンプ室を設け、この酸素ポンプ室内に先述の酸素供給用の酸素ポンプセルを設置することができる。

これにより、ガス処理室の多孔体中に供給する酸素量を著しく増大させ、被検ガス中の還元性ガスの影響を大幅に低減することができる。

また、先述の多孔体が充填されたガス処理室を、ガス検知室或いはガス検知室及び酸素ポンプ室を囲むジルコニア固体電解質基板の一つを挟んで形成し、ジルコニア固体電解質基板に設けたガス拡散孔或いは多孔体を介してガス検知室或いは酸素ポンプ室と連通させることができる。

この構造では、酸素供給用ポンプセルから供給される酸素を効率良くガス処理室に供給することができ、よって還元性ガスの酸化除去性能をさらに改善することができる。また、このようにガス処理室を別層に形成した構造とすることにより、製造も容易になる。

【0008】

本発明のセンサ構造においては、酸素に活性で窒素酸化物に不活性である参照電極が前記ガス検知室内に設置されるか、あるいは、酸素に活性である参照電極がガス検知室を構成するジルコニア固体電解質を挟んでガス検知室外の大気のみ通じる大気基準ダクト内に設置される。後者の場合には、酸素にのみ活性な酸素検知電極をガス検知室に設置し、参照電極とNO_x検知電極との間の電位差と、参照電極と酸素検知電極との間の電位差から総NO_x濃度を補正して正確に総NO_x濃度を検知することができる。

【0009】

本発明の対象となる前述の還元性ガスは、炭化水素ガス(HC)、一酸化炭素ガス(CO)、水素ガス(H₂)であり、特にHC、COを酸化除去対象とすることで本発明の効果が甚大となる。また、測定ガス雰囲気中の酸素濃度が大きく変動しても還元性ガスの影響をなくするためには、ガス検知室内の酸素濃度が少なくとも0.1 vol%以上となるようにガス導入口やガス処理室に充填される多孔体のガス拡散抵抗を設定することが必要である。そのためには、ガス処理室に充填される多孔体の多孔度を10～40%にすることが有効である。

【0010】

本発明においてガス処理室に充填される多孔体は、特にゼオライト、ジルコニア、アルミナ、シリカのうち少なくとも1種或いは／及びその化合物を主成分とする物質で構成するとよい。例えば、アルミナとシリカの混合体や化合物からなるように複合化した多孔体を用いることもでき、この場合には多孔体材料自体の触媒性が高く、また多孔度の調整も容易になる。多孔体の触媒性をさらに向上させるために、多孔体内部に触媒性の高い酸化物あるいは貴金属を担持することができる。貴金属を担持する場合には、Pt, Pd, Ir, Au, Ru, Ag, Rhのうち1種以上を多孔体に分散させるとよい。この貴金属の担持量を、多孔体

のかさ容積に対して $0.1 \sim 30 \text{ mg/cm}^3$ とすることで高い触媒活性を得ることができる。一方、触媒性の酸化物としては、セリア、あるいはセリアとジルコニアとの固溶体を用いると触媒性能が向上し、センサ検知性能が改善される。また、触媒性の酸化物にさらに前記の貴金属を担持することにより、触媒性能が一層向上する。

【0011】

一方、本発明の酸素供給用ポンプセルのアノード極を酸化除去対象ガス（還元性ガス）と酸素に活性な電極材料とすることで、高い酸素供給能力と電気化学的な酸化除去能力の双方を確保することができる。また、酸素供給用ポンプ電極とガス処理室の多孔体の酸化除去能力を高めるために、センサ素子の両側面をヒーター基板で挟み込んだセンサ構造とすることができる。これにより、酸素供給用ポンプセルとガス処理室の多孔体が活性化するために十分な温度に維持することが可能となる。

【0012】

本発明の構成における酸素供給方法に関しては、酸素ポンプセル（酸素供給用ポンプセル及び NO_x 変換ポンプセル）のカソードとしての対極を大気にのみ連通するダクト内に形成するか、少なくとも被検ガスに連通する部位に形成する方式が提案される。後者の場合には、少なくとも酸素供給用ポンプセルのカソードとしての対極を被検ガス雰囲気に直接曝されるようにすることができる。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明の好ましい実施形態のセンサ断面構造を図1から図8に示す。図1は、本発明の最も基本となるセンサ素子構成の一例を示す。図1では、酸素イオン伝導体である第1のジルコニア固体電解質基板1aと第2のジルコニア固体電解質基板1bとスペーサ2によって囲まれた内部空間（ガス検知室）3内に NO_x 検知電極11が固定されている。また、 NO_x 変換ポンプセルを構成する NO_x 変換電極（アノード電極）14が NO_x 検知電極11と対向するようにガス検知室3内に固定され、 NO_x 変換電極14と対になり NO_x 変換ポンプセルを形成する NO_x 変換電極用対極（カソード電極）15が、大気に通じる大気導入ダクト22

内に固定されている。

NO_x検知電極 1 1 と対になる参照電極 1 2 を、NO_x検知電極 1 1 と同一の雰囲気 に設置することにより、ガス検知室内の酸素濃度 が変動しても正確に NO_x 濃度が検知できる構造としている。NO_x検知電極 1 1 と参照電極 1 2 とが NO_x 検知セルを構成する。

ガス検知室 3 の前段には、ガス処理室 5 を設置するとともに、無機質からなる多孔体 2 5 を充填する。ガス検知室 3 と多孔体が充填されているガス処理室 5 との間には、ガス拡散孔 6 を設置してガス流入量を制御することができるが、特にこのガス拡散孔を有する障壁を設置しなくても構わない。すなわち、ガス拡散孔 6 によるガス流入量の制御を多孔体 2 5 の多孔度を調整することにより行うこともできる。同様にガス処理室 5 に被検ガスを導入するガス導入口 2 0 も、図 1 に示すような導入口サイズを調整しガス流入量を制御することもできるが、多孔体 2 5 自体の多孔度を調整することで、ガス流入量を制御することもできる。

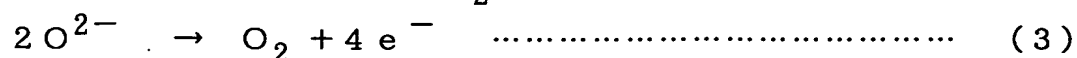
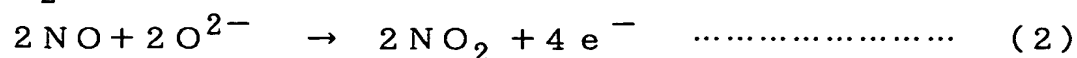
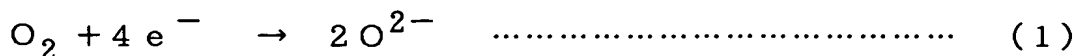
【 0 0 1 4 】

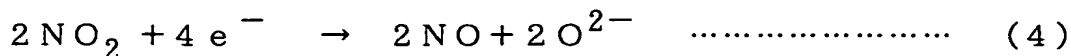
図 1 のセンサ構造において被検ガス中の総 NO_x濃度を検知するため、NO_x変換ポンプセルのアノード電極 1 4 とカソード電極 1 5 との間に所定の直流電圧を印加する。NO_x検知電極 1 1 はガス検知室 3 内に設置される必要がある。本発明における NO_x検知電極 1 1 としては、混成電位型の検知電極が使用される。混成電位型の検知電極では、電極上で生じる 2 種以上の電極反応に起因した電極電位が得られる。

例えば、窒素酸化物の NO 検知の場合は、(1) および (2) 式、NO₂ 検知の場合は (3) および (4) 式からなる電極反応が生じる。すなわち、NO 検知の場合と NO₂ 検知の場合とでは反応方向が逆であり、出力電位が相反する。

したがって、NO と NO₂ が共存する場合には、出力が相殺され正確な総 NO_x 濃度を検知することができない。

【 0 0 1 5 】

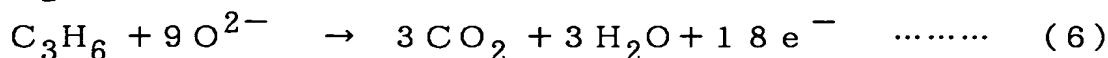
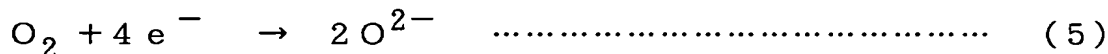




【0016】

そのため本発明センサにおいては、被検ガス中のNOあるいはNO₂を前記NO_x変換ポンプセルにて電気化学的にNO₂あるいはNOに強制変換させ、総NO_x濃度を変換後のNO₂濃度あるいはNO濃度にて検出する。しかしながら、従来のNO_xセンサにおいては、除去されずに残ったHC等がガス検知室に流入し、NO_x検知電極上で混成電位として検知されてしまう場合がある。このときの電極反応は、例えばプロピレン(C₃H₆)を例とすると、(5)と(6)式で示され、NO検知と同様な出力方向となる。すなわち、HCが共存する場合には、NO₂検知(総NO_x濃度)の出力が減少してしまうことが分かる。また、NO検知においては、出力が異常に増大してしまう。

【0017】



【0018】

そのため本発明センサにおいては、ガス検知室の前段に無機質の多孔体25を充填したガス処理室を設け、酸素供給用ポンプセルあるいはNO_x変換ポンプセルにより素子の内部空間に供給される酸素をガス処理室の多孔体内に高濃度に充填させ、多孔体の触媒性をもって還元性ガスを酸化除去する。

【0019】

ガス処理室に充填される無機質の多孔体25は、ゼオライト、ジルコニア、アルミナ、シリカのうち少なくとも1種或いは／及びその化合物を主成分とする多孔体であることが好ましい。例えば、アルミナとシリカの混合体や化合物からなるように複合化した多孔体とすることにより多孔度を適切に制御することができる。これら多孔体をガス処理室に充填する代わりに、前述の多孔体材料の粉末を装填することもできる。この場合には、ガス導入口先端に無機質の多孔膜を別途形成することが好ましい。

ガス検知室3内およびガス処理室5の酸素濃度は、還元性ガスを十分に酸化除去するに足る量が必要である。混成電位型の検知電極が早い応答性を示すために

は、少なくとも 0.1 vol% の酸素濃度が必要である。さらに、ガス処理室 5 内で燃焼排気ガス中の還元性ガスを十分に酸化除去するためには、1 vol% 以上の酸素濃度が必要である。そのためには、多孔体 25 の多孔度を 5 ~ 40 vol% にすることが好ましく、10 ~ 30 vol% とすることがさらに好ましい。5 vol% 以下では、ガスの拡散速度が低下してガス応答性が低下する。40 vol% より大きいとガス処理室内の酸素濃度を十分に高く維持できなくなり、還元性ガスの十分な処理能力が得られない。

【0020】

また、多孔体 25 に還元性ガスの酸化反応を促進する触媒を担持することもできる。この場合には、触媒性の貴金属である Pt, Pd, Ir, Au, Ru, Ag, Rh のうち 1 種以上を用いることが好ましい。また、多孔体に添加する触媒性の貴金属の量を多孔体かさ容積に対して、 $0.1 \sim 30 \text{ mg/cm}^3$ とすることで高い触媒活性を得ることができる。この担持量が 0.1 mg/cm^3 より少ないと触媒の効果が少なく、 30 mg/cm^3 より多いと逆に触媒活性が低下する。好ましくは、この担持量を $0.5 \sim 10 \text{ mg/cm}^3$ とすると良い。

これら貴金属触媒の内、特に Rh を触媒として担持すると、酸素濃度が極端に低くても、あるいは完全に酸素が無い状態においても触媒近傍の雰囲気中に水蒸気があれば大きな触媒能を発揮することができる。すなわち、燃焼排ガス中での使用を考えると、より還元性の強い雰囲気中においてもセンサ検知性能を維持することができる。

さらに、Rh と Pt を同時に担持することにより、触媒性能の改善ができ、さらに Rh を触媒として用いる場合、ジルコニアを主成分とする担体、あるいはゼオライトを担体に用いることで更なる性能改善が可能となる。ここでいう担体とは、前記の無機質多孔体あるいは粉末を実効的に意味する。

【0021】

また、多孔体に担持する触媒を酸化物とすることもできる。この場合には、触媒性の高いセリアや、セリアとジルコニアとの固溶体を用いることが有効である。さらに、セリア及びセリアとジルコニアとの固溶体は、酸素吸蔵材としても活用できる。この固溶体の吸蔵酸素を利用し、酸素供給ポンプから供給される酸素

濃度が低くなるガス導入口先端の多孔体においても酸化触媒性を維持することができる。そのため、より還元性の強い雰囲気中においてもセンサ検知性能を維持することができる。

セリアとジルコニアとの固溶体におけるジルコニアの組成は、30～70mol%とすることが好ましい。ジルコニアの組成が30mol%以下では触媒性能の劣化が大きく、70mol%以上では酸素吸蔵能力が不十分となる。40～60mol%とすることがセンサ性能の点から好ましい。

また、触媒性の酸化物にさらに前記の貴金属を担持することにより、触媒性能が一層向上する。この場合の貴金属の担持量も、多孔体かさ容積に対して、0.1～30mg/cm³とすることが好ましい。担持量が0.1mg/cm³未満ではその効果が得られず、30mg/cm³を越えるとその効果は飽和し、貴金属のコストが問題となる。

【0022】

通常、本発明のガスセンサは、300～400℃以上の高温に加熱しながら、使用される。そのため図1の例では、NO_x検知セルおよびNO_x変換ポンプセルは埋設されたヒーター24により、直接的に所定の温度に加熱制御される。

図示されていないが、NO_x検知電極11近傍には素子温度検知用の熱電対等が設置され、素子温度をフィードバック制御しながらヒーター電圧が駆動される。ヒーター基板27a, 27bはヒーター電圧のリークを防止するため絶縁体で構成する必要があるが、図1に示す固体電解質との一体型素子では、ヒーター基板にも固体電解質基板を用い、ヒーター24とヒーター基板27a, 27bとの間にアルミナ等の絶縁層を形成することが好ましい。これは、グリーンシートから一体焼成を行う場合に、ヒーター基板との焼成収縮差あるいは熱膨張差に起因する基板剥離やクラックを防止するためである。同様の理由から、前述のスペーサ2もまた同質の固体電解質から形成されることが好ましい。

【0023】

また、図1において、本発明の多孔体25が充填されたガス処理室も高温に曝すことにより、還元性ガスの酸化除去が有効に行われる。還元性ガスを酸化除去するためには、例え被検ガス中に酸素が皆無であっても十分に酸化機能が作用す

るように、NO_x変換ポンプセル 1 4, 1 5 によりポンピングされる酸素量を最適化する必要がある。多孔体 2 5 での還元性ガスの酸化除去に要する酸素が大気に通ずるダクト 2 2 を通ってガス検知室 3 内に導入されるように、NO_x変換ポンプセルには、変換対極 1 5 をカソード極、NO_x変換電極 1 4 をアノード極となるように外部電源（直流電源）3 3 が接続され所定の電圧が印加される。ここでいう所定の電圧の意味は、常に一定の電圧を印加すること限定されない。すなわち、所定の機能を果たすために、ポンプセル電圧を制御しながら印加すること含まれる。

【 0 0 2 4 】

一方、NO_x検知の出力はNO_x検知電極 1 1 と参照電極 1 2 との間の電極電位差を測定する。参照電極 1 2 は前述の理由から、NO_xに対して電極反応が生じなければNO_x検知電極 1 1 と参照電極 1 2 との間に電位差が生ずる。従って、参照電極はNO_xに活性を有しない電極材料から構成するか、あるいはNO_xに曝されない構造とするかのいずれかとすればよい。参照電極 1 2 がNO_xに活性を持たず、酸素に活性を有する場合には図 1 のようにガス検知室 3 内のNO_x検知電極 1 1 と同じ雰囲気中に設置することができる。このような構造では、たとえガス検知室 3 内の酸素濃度変動しても、NO_x検知電極 1 1 と参照電極 1 2 の酸素活性を同等にすれば、センサ出力の酸素濃度依存性を極めて低くすることができる。このセンサ構造は、他の濃淡起電力式の検知方式では、全く不可能な方式であることは言うまでもない。

【 0 0 2 5 】

NO_x検知電極 1 1 と参照電極 1 2 との間には、両電極間の電位差を測定するための電位差計 3 0 が設置される。電位差計 3 0 はNO_x検知電極 1 1 と参照電極 1 2 との間の電位差を測定する手段として用いるが、その測定手段は電位差計に限定されない。例えば、図 1 の検知セルに別途比較セル（電池）を並列に接続し、二つのセル間に流れる電流がゼロとなる比較セルの電圧を測定する。この方法では、検知セルからは全く電流を取り出さなくても、センサ起電力を測定することが可能である。

【 0 0 2 6 】

図 2 の例では、ガス検知室 3 とガス処理室 5 との間に酸素ポンプ室 4 を設け、大気ダクト 2 2 を介して大気中の酸素をガス処理室内に導入するための酸素供給用ポンプセルを固体電解質基板 1 b に固定する。酸素供給用ポンプセルを構成するアノード電極 1 6 とカソード電極 1 7 との間にこの酸素供給用ポンプセル 1 6 , 1 7 を駆動するための外部電源 3 4 が接続される。

図 2 の例示では、酸素ポンプ室 4 とガス処理室 5 との間、あるいは酸素ポンプ室 4 とガス検知室 3 との間に、ガス流入量を制限するためのガス拡散孔 6 a , 6 b が設置されているが、先述の理由により拡散孔 6 a を省くことも可能である。また、拡散孔 6 b に関しても、酸素供給用ポンプセル 1 6 , 1 7 からの酸素ポンピング量が充分大きい場合には、それを省くことができる。

一方、図 2 における NO_x 検知セル 1 1 , 1 2 の参照電極 1 2 は、大気に通じる基準ダクト 2 3 内に設置されている。この場合には、参照電極 1 2 が少なくとも酸素に活性であればよく、参照電極 1 2 の材料の選択範囲を大きく広げることができる。

【 0 0 2 7 】

図 3 の例では、図 2 と以下の 2 点で構成が異なる。一つは、酸素供給用ポンプセルのアノード電極 1 6 が、酸素ポンプ室 4 に充填されていることである。この場合には、被検ガスはガス処理室 5 を通って、酸素ポンプ室 4 に拡散流入するが、このとき被検ガスは酸素供給用ポンプのアノード電極 1 6 中を通る。そのため、酸素供給用ポンプセルのアノード電極 1 6 は、多孔質電極とすることが必要となる。多孔質電極からなるアノード電極 1 6 は、被検ガス中に含まれる還元性ガスを触媒的に酸化させる機能と、酸素供給用ポンプセルに印加される電圧により電気化学的に酸化させる機能を合わせ持つことが望ましい。この酸素供給用ポンプセル 1 6 , 1 7 に印加される電圧は、電気化学的な酸化電流が効率よく得られる範囲に設定される。このことから、アノード電極 1 6 は、処理対象ガスである HC や CO に電極として活性で酸化触媒特性を有する酸化触媒電極であることが望ましい。すなわち、この電極活性が高い場合には、電気化学的な処理能力を大幅に向上させることができる。

【 0 0 2 8 】

一方、図 2 と異なる二つ目の構成として、 NO_x 検知セルにおいて、酸素検知極 1 3 がガス検知室 3 に併設され、 NO_x 検知電極 1 1 と共通の参照電極 1 2 が基準ダクト 2 3 内に設置されている。 NO_x 検知電極 1 1 と参照電極 1 2 との間には、それらの電極の電位差 V_{NO_x} を測定する手段として電位差計 3 0 が接続される。また、同様に酸素検知極 1 3 と参照電極 1 2 との間には電位差 V_{O_2} を測定する手段として電位差計 3 1 が接続され、さらにこれらの信号を演算処理手段 3 2 により酸素濃度変動に対して補正を施す構成をとっている。

電位差 V_{O_2} は、ガス検知室 3 内の酸素濃度に基づく信号であり、電位差 V_{O_2} と電位差 V_{NO_x} とを用いた演算処理により、 NO_x 濃度の検知精度を向上させることができる。すなわち、 NO_x 検知電極の酸素分圧依存性と O_2 検知電極の酸素分圧依存性が多少異なっているとしても、適切な係数を検出回路に設定することにより、被検ガス雰囲気中の酸素濃度が大きく変動しても、ほとんどその影響をなくすことができる。演算処理手段 3 2 は電子回路を用いたハードウェア、あるいはマイクロコンピュータ等を用いたソフトウェアによってなされる。これにより、被検ガス雰囲気中の酸素濃度変動がガス測定室内の酸素濃度変動に影響を及ぼす場合であっても、精度良く NO_x 検知を行うことができる。

【 0 0 2 9 】

図 4 は、ガス処理室 5 が固体電解質基板 1 a を挟んで、酸素ポンプ室 4 及びガス検知室 3 とは別層に形成された構造である。本構造例では、ガス処理室 5 と酸素ポンプ室 4 との間には複数のガス拡散孔 6 が形成されているが、この孔数に特に制約はない。また、図中に示すような拡散孔構造ではなく、多孔体をガス拡散孔の代わりとしてもよい。

本構造例のようにガス処理室を、固体電解質基板 1 a を挟んで別層構造とする場合には、積層基板の厚みが増し易い。そのため、素子の加熱を均一にするために、図示されるようにヒーター 2 4 a, 2 4 b を素子の両側面に配置することが好ましい。ガス処理室を図 4 に示す別層構造にすることにより、酸素ポンピングにより供給される酸素を、ガス処理室に効率よく充満させることができる。また、このようなセンサ素子の構造ではガス処理室をヒータに近接して配置することができ、より高温に保持することができる。そのため、被検ガス中の還元性ガス

をより効率よく、酸化除去することが可能となる。

図 4 では酸素ポンプ室 4 とガス検知室 3 は隔壁によりそれぞれ独立した缶室となっているが、両室間に隔壁を設けず 1 室とした構造あるいは酸素供給用ポンプセルを設けず NO_x 変換ポンプセルのみで酸素ポンピングを行う構造においても、ガス処理室を別層とすることにより同様の効果が得られる。

【 0 0 3 0 】

図 5 は、酸素供給用ポンプセル 1 6, 1 7 のカソード電極 1 7 を被検ガス雰囲気中に直接曝す構造である。図 1 から図 4 の例では、 NO_x 変換ポンプセル 1 4, 1 5、酸素供給用ポンプセル 1 6, 1 7 は大気ダクト 2 2 を介して、大気中から酸素を導入する構成となっているが、燃焼排気ガスのように、被検ガス雰囲気中に H_2O や CO_2 のような含酸素化合物ガスが存在する場合には、各ポンプセルのカソード電極 1 5, 1 7 を直接被検ガス雰囲気中に曝すように設置し、 H_2O や CO_2 を電気分解することにより酸素をポンピングすることができる。特に、酸素ポンプにより大量の酸素を供給する場合には、少なくとも酸素供給用ポンプセルによる酸素供給を被検ガス雰囲気中から行うことが好ましい。

【 0 0 3 1 】

図 6 および図 7 には、酸素供給用ポンプセルのアノード電極 1 6 と固体電解質基板 1 c との間に微少なクリアランスを設けた構造を示す。本構造においても、ガス処理室 5 における還元性ガスを処理する能力に変わりはない。通常、このクリアランス量を $5 \sim 50 \mu\text{m}$ とするが、このような構造においては、アノード電極 1 6 を多孔質とすることは特に必要でなく、性能のばらつきを低減することができる。また、図 7 のように触媒層 1 0 を固体電解質基板 1 c 上に形成することにより、還元性ガスの酸化除去能をさらに向上させることができる。

【 0 0 3 2 】

図 8 の (a) は、酸素ポンプ室 4 内に設置される酸素供給用ポンプセルのアノード電極 1 6 の間にガス拡散通路 1 8 として 1 つ以上の狭路を設けた構造である。アノード電極 1 6 は処理対象ガスである HC や CO に電極として活性で、酸化触媒特性を有する酸化触媒電極であることが望ましいが、この場合には酸化触媒電極 1 6 が多孔質である必要はない。図 8 の (a) におけるアノード電極 1 6 は

、リード導体 19 により酸化触媒電極即ちアノード電極 16 全体にセル電圧が印加されるようにすることが好ましい。

図 8 の (a) の構造例においては、さらにガス導入口を覆うように保護層 26 を形成することが長期安定性の観点から望ましい。この保護層 26 を塗布する領域は少なくともガス導入口 20 を完全に覆うことが必要である。保護層 26 は通常アルミナ等の多孔質セラミックを塗布して形成することができる。図 8 の (b) はガス検知室 3 の上面構造を示す図である。

【0033】

以上、本発明のセンサ構成について述べてきたが、以下に本発明センサを得るための作製方法について説明する。前述のような内部空間や大気ダクトを有するセンサ構造体は、通常ジルコニアのグリーンシートを積層圧着し、脱脂後 1400℃前後で焼成することで得られる。ジルコニア (ZrO_2) のグリーンシートには酸素イオン伝導性を付与するために、通常 3～8 モルのイットリア (Y_2O_3) が同時に添加されている。このグリーンシートの一般的な作製方法は以下の通りである。所定量のイットリアが添加されたジルコニア粉に PVA 等の有機結合剤、可塑剤および有機溶剤を加えてボールミル混合を行う。この際、粉末粒子の分散をよくするために、分散剤を添加することもある。

このようにして得られたジルコニアのスラリーをドクターブレード法により PET フィルム上、数 100 μm の厚みに成形する。これを乾燥させ溶剤を蒸発させた後、加温しながらシート同士を圧着すると相互に強く接着することができる。このグリーン積層体中に内部空間を形成するためには、空間部形成するグリーンシートを打ち抜いておき、そこへグリーンシート中の有機結合剤が酸化除去される脱脂処理温度以下で昇華するテオブロミン等を充填する。

【0034】

一方、ガス処理室 5 に充填する多孔体 25 も同様にしてグリーンシートから作製することができる。すなわち、前述の方法でジルコニア、あるいはアルミナ等を主成分とするグリーンシートを作製する。この多孔体用グリーンシートを所定のサイズに切断し、ガス処理室に装填し積層圧着することができる。多孔体が所定の多孔度を有するように、多孔体のジルコニア、あるいはアルミナ等の粒度を

調整したり、焼成条件を適切に選ぶことにより多孔度を調整することができる。特に、アルミナ粉とシリカ粉を混合して得られるグリーンシートは、添加シリカ量により適切に多孔度を制御することが可能である。

【0035】

本発明で使用するNO_x検知電極材料は、NO_xおよび酸素に対する活性を有するものであれば、特に限定されない。但し、高温で焼成するために、熱的な安定性は必要である。NO_x検知電極には、金属酸化物であるNiCr₂O₄、MnCr₂O₄、FeCr₂O₄、Cr₂O₃、NiO等を用いることができる。また、貴金属系では、Rh、Ir、Pt-Rh合金、Pt-Ir-Rh合金等を用いることができる。また、NO_x検知電極の活性を増すために固体電解質を、電極中に分散添加することがある。これらの電極材料粉と有機バインダおよび有機溶剤を混練してペーストにし、スクリーン印刷法等でジルコニアグリーンシート上に塗布する。

【0036】

本発明で使用する酸素供給用ポンプ電極あるいはNO_x変換ポンプ電極の材料は、少なくとも酸素に活性である必要がある。但し、酸素供給用ポンプセルのアノード電極16は、酸素および還元性ガスに活性で酸化触媒特性を有する酸化触媒電極であることが望ましく、特にHCに活性が高いものが好ましい。また、NO_x変換ポンプセルのアノード電極（NO_x変換電極14）は、酸素とNO_xの両方に活性を持つことが必要である。酸素供給用ポンプセル16、17およびNO_x変換ポンプセル14、15のカソード電極17、15には、通常Ptが用いられる。NO_x変換ポンプセルのアノード電極14には、Pt-Rh合金、Pt-Ru合金、Rh等の貴金属を用いることにより高いイオン電流が得られる。これらの電極には、活性点を増やす目的で固体電解質が分散添加される。

【0037】

酸素供給用ポンプセル16、17のアノード電極16にPt、Pd、Ir、Au、Rhのいずれか、あるいはこれらの合金か混合物を用いるとHCやCOに対して高い活性が得られる。これにより、酸素供給用ポンプセルによる電気化学的な酸化除去能力を高めることができる。また、前述のように活性点（固体電解質

との三相界面)を増やすことと、多孔質膜とすることを目的に固体電解質を分散添加する方法が用いられる。特に、多孔化する場合には、例えばジルコニア固体電解質粉を一旦低温で仮焼し、それを粉砕し粒度調整を行ってから、電極ペーストに添加すればよい。

本発明の酸素ポンプ室に酸化触媒特性を有するアノード電極(酸化触媒電極)16を充填する方式では、多孔度を10~50vol%、好ましくは20~40vol%とすることで良好な性能が得られる。多孔度が10vol%より小さいとガス応答性が低下し、50vol%以上だと酸化除去効率が低下する。また適切な多孔度と酸化除去性能を得るためには、酸化触媒電極膜中に固体電解質を5~20wt%分散添加するとよい。添加量が5wt%以下では、三相界面があまり増加せず、逆に20wt%以上では酸化触媒電極16中の電気伝導性が低下する。ここでいう電気伝導性の低下とは、酸化電極を構成するPt等の触媒粒子が電氣的に孤立した状態を意味し、電気化学的な動作ができなくなるため酸化除去効率が低下する。

【0038】

また、酸化触媒電極(膜)16を構成する材料としては、還元性ガスに活性が高い金属酸化物を用いることができる。金属酸化物としては、NiO, Cr₂O₃, WO₃, NiCr₂O₄, Ir₂O₃, PdO, RhO₂等を用いるとよい。また、通常これらの金属酸化物では電気伝導性が低いため、前述のPt, Pd, Ir, Au, Rhあるいはこれらの合金を同時に添加すると大きなポンプ電流が得られる。あるいは、これらの金属触媒電極と金属酸化物電極の積層としてもよい。

【0039】

本発明の酸素供給用ポンプセル16, 17及びNO_x変換ポンプセル14, 15の電極の駆動電圧は、好ましくは0.2~0.7Vに設定される。触媒性を付与した電極とする場合には、設定電圧が低すぎても、高すぎても酸化除去能力が低くなる。すなわち、酸化触媒電極16の印加電圧としては、0.2~0.7V、好ましくは0.3~0.5Vに設定するとよい。また、酸素供給用ポンプセル電圧をNO_x変換ポンプセル電圧と同一とする場合には、酸素供給用ポンプセルとNO_x変換ポンプセルのカソード電極17, 15を兼用し、駆動電源もNO_x変換ポンプセルと同一とした構成が可能となる。この場合には、NO_x変換効率と

還元性ガス除去効率の総合性能からポンプセル電圧を決定するとよい。

【 0 0 4 0 】

以下に、実施例を示し更に詳細な説明を行うが、本発明はこれら実施例に限定されるものでなく、その発明の思想を同一とするものを全て含むことは言うまでもない。

【 0 0 4 1 】

【実施例】

（実施例 1）

図 1 に示すセンサ構造の NO_x センサ素子を次のようにして作製した。まず、イットリア 6 mol% 添加のジルコニアのグリーンシートを前述のドクターブレード法で作製した。このジルコニアグリーンシートの厚みは約 $200\ \mu\text{m}$ とした。これをセンサ基板の焼成前サイズに切断し、ガス検知室 3、ガス処理室 5 及び大気ダクト 22 を形成する部位には、窓開け加工を同時に行った。ガス処理室に充填される多孔体 25 用のグリーンシートはアルミナにシリカを 10 wt% 添加して作製した。これら切断加工されたグリーンシートにそれぞれ構成される電極、リード導体、ヒーター等をスクリーン印刷機にて印刷形成した。

NO_x 変換ポンプセルのカソード電極 15、 NO_x 検知セルの参照電極 12 及びヒーター 24 の各印刷材料には Pt ペーストを用いた。 NO_x 検知電極 11 には NiCr_2O_4 の酸化物ペーストを用いた。これらのペーストを用いて印刷形成された各グリーンシートを図 1 の積層構造になるように Pt 線をリード部に挿入しながら順次重ね合わせ、温水中で静水圧プレスによるラミネートを行った。この積層体を約 500°C で脱脂処理し、引き続いて 1400°C の高温雰囲気中で焼成した。

【 0 0 4 2 】

作製されたセンサ素子を特性測定用のホルダーにセットし、図 1 に示される測定回路および制御回路に接続してセンサ特性を評価した。すなわち、 NO_x 変換ポンプセルにおいては、 NO_x 変換電極 14 をアノード極とし、 NO_x 変換対極 15 をカソード極として 0.5 V の定電圧を印加した。また、同時に NO_x 検知電極 11 と参照電極 12 との間に入力インピーダンス $10\ \text{M}\Omega$ 以上の電位差計 30

を接続した。

図 1 中には図示していないが、 NO_x 変換電極 14 と NO_x 変換対極 15 との間に介在するジルコニア基板のバルクインピーダンスを測定する回路を並列に接続し、センサ温度信号を取り出し、ヒーターからの 2 本のリード線間に接続されている温度制御回路に接続し、センサ温度が所定の温度となるように制御した。このとき、測定ガスとして 100 ppm NO 、酸素、窒素、水蒸気、および 5000 ppm C_3H_8 （プロパン）からなる混合ガスを用いて NO に対するセンサ出力を測定した。測定ガスの酸素濃度は、0～20 vol% とし、水蒸気濃度は 10 vol% で一定とした。このときの NO 濃度 100 ppm に対するセンサ出力の酸素濃度依存性を図 9 に示す。

【0043】

比較例としてガス処理室に多孔体が組み込まれていない比較サンプル素子 A を同様に準備した。図 9 より明らかなように、測定ガス中の酸素濃度が 1 vol% 以下であっても、本実施例サンプル（図中●印）では、センサ出力の低下が著しく抑制されている。すなわち、測定ガス中に酸素が存在しない状態においても還元性ガス（プロパン）に影響されず、本実施例のサンプルにおいては、ほぼ一定の NO_x 出力が得られることが分かる。このことから、本発明のセンサ構造により、測定ガス中の C_3H_8 （プロパン）は酸化除去されていることが示唆される。

一方、比較例 A（図中○印）においては測定ガス中の酸素濃度が 2 vol% 以下において、酸素の濃度が低下するほど NO_x 出力が低下している。すなわち、従来サンプルにおいては測定ガス中の C_3H_8 （プロパン）が完全に除去がされていないことがわかる。

【0044】

（実施例 2）

実施例 1 と同様に、図 2、図 3 の酸素供給用ポンプセルを組み込んだセンサ構造を有するサンプル素子を作製した。酸素供給用ポンプセルの電極 16，17 には Pt を用い、0.5 V のセル電圧を印加した。このサンプルを用いて、実施例 1 と同様の評価を行った。但し、本実施例においては、測定ガス中に還元性ガスとして C_3H_8 （プロパン）5000 ppm と CO（一酸化炭素）10000 ppm を配

合した。また、比較として図 1 のセンサ素子（図中△印）も用意した。結果を図 1 0 に示す。これより、図 2 のセンサ素子（図中○印）と図 3 のセンサ素子（図中●印）に見られるように、酸素ポンプ室 4 に酸素供給用ポンプセルを組み込んだ素子構造において、よりセンサ出力が安定しており、還元性ガスの影響が少ないことがわかる。また本結果より、酸素供給用ポンプセルのアノード電極 1 6 が酸素ポンプ室内に充填されている図 3 の素子構造において、還元性ガスの影響が最も小さいことがわかる。

【 0 0 4 5 】

（実施例 3）

実施例 1 と同様に、図 4、図 6、図 7 の酸素供給用ポンプセルを組み込み、ガス処理室が別層からなるセンサ構造のサンプル素子を作製した。酸素供給用ポンプセルの電極 1 6、1 7 には Pt を用い、0. 5 V のセル電圧を印加した。このサンプルを用いて、実施例 1 と同様の評価を行った。但し、本実施例においては、測定ガス中に還元性ガスとして C_3H_8 （プロパン）5 0 0 0 ppm、CO（一酸化炭素）2 0 0 0 0 ppm および H_2 （水素）2 0 0 0 ppm を配合した。また、比較として図 1 のセンサ素子（図中△印）も用意した。結果を図 1 1 に示す。これより、図 4 のセンサ素子（図中●印）、図 6 のセンサ素子（図中◇印）、図 7 のセンサ素子（図中○印）に示すように、酸素ポンプ室 4 に酸素供給用ポンプセルを組み込み、またガス処理室を別層構造としたセンサ素子において、よりセンサ出力が安定しており、還元性ガスの影響が少ないことがわかる。

【 0 0 4 6 】

（実施例 4）

実施例 1 と同様にして図 4 の構造のサンプル素子を作製した。但し、本実施例において多孔体 2 5 の多孔度は表 1 に示す通りとした。これらのサンプルを用いて、NO_x出力に及ぼす多孔度の影響を調査した。測定ガスの NO_xは NO 1 0 0 ppm、酸素濃度は 0 vol% とし、還元性ガスとして C_3H_8 （プロパン）5 0 0 0 ppm と CO（一酸化炭素）3 0 0 0 0 ppm を共存させた。ここで、還元性ガスを共存させた時のセンサ出力（ E_r ）を還元性ガスが存在しないときのセンサ出力（ E_0 ）と比較して、各種多孔度を有する多孔体 2 5 における還元性ガスの除去

効率を調べた。還元性ガスが存在しない時のセンサ出力 (E_0) に対する、還元性ガスが存在する時としない時のセンサ出力の差 ($E_r - E_0$) の比をセンサ出力の変化率として算出した結果を表 1 に示す。また、センサの応答性 (応答速度) を相対評価した結果も表 1 にまとめて示す。多孔体 25 の多孔度は、実サンプルを分解して測定した値である。

【 0 0 4 7 】

【表 1】

多孔体の多孔度(%)	センサ出力の変化率(%)	応答性
1.7	-0.1	×
3.1	-0.1	×
4.6	-0.2	△
9.4	-0.3	○
11.5	-0.4	○
22.4	-0.6	○
30.3	-0.7	○
41.8	-1.2	○
48.5	-5.9	○
60.2	-12.4	○

【 0 0 4 8 】

本結果より、多孔体の多孔度が低いと、センサ出力の変化率は少なく、還元性ガスが効率良く除去されることがわかった。また、多孔体の多孔度を上げるとともにセンサ出力の変化率は上昇し、還元性ガスの除去効率が低下することが確認された。一方、センサの応答速度は多孔体の多孔度が低いと遅いが、多孔度を上げることにより改善された。還元性ガス除去効率及び応答性の双方の観点から、本発明における多孔体の多孔度は、4.6%から41.8%とするとよく、好ましくは9.4%から30.3%とすればよい。

【 0 0 4 9 】

(実施例 5)

実施例 1 と同様に図 1 の構造のサンプル素子を作製した。但し、本実施例においては多孔体 2 5 の多孔度は約 1 5 % と一定にし、表 2 に示す各触媒種を多孔体に担持した。各触媒種の担持量は、 3 mg/cm^3 とした。これらのサンプルを用いて、 NO_x 出力に及ぼす多孔体に担持される触媒種の影響を調査した。ここでも、測定ガスの NO_x は NO 1 0 0 ppm、酸素濃度は 0 vol% とし、還元性ガスとして C_3H_8 (プロパン) 5 0 0 0 ppm と CO (一酸化炭素) 1 0 0 0 0 ppm を共存させた。これら還元性ガスが共存したときと共存しないときのセンサ出力を比較した。また、本実施例の比較として、触媒を担持していないサンプルも同様に作製した。結果を表 2 にまとめて示す。これより、表 2 に示す触媒種を多孔体に担持することにより、さらに還元性ガスの除去が促進されることがわかる。

【 0 0 5 0 】

【表 2】

担持触媒種	センサ出力の変化率(%)
なし	-12.8
Pt	-3.7
Pd	-4.8
Ir	-5.1
Au	-6.3
Ru	-4.6
Ag	-4.3
Rh	-3.2

【 0 0 5 1 】

(実施例 6)

実施例 5 と同様にして図 1 の構造のサンプル素子を作製した。但し、本実施例においては多孔体 2 5 の多孔度は約 1 5 % と一定にし、Pt あるいは Pd を触媒種として多孔体に担持した。各触媒種の担持量は、0, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 mg/cm^3 と変えた。これらのサンプルを用いて、 NO_x 出力に及ぼす多孔体に担持される触媒種及び触媒担持量の影響を調査し

た。ここでも、測定ガスの NO_x は NO 100 ppm、酸素濃度は0 vol%とし、還元性ガスとして C_3H_8 （プロパン）5000 ppmと CO （一酸化炭素）10000 ppmを共存させた。これら還元性ガスが共存したときと共存しないときのセンサ出力を比較した。本実施例の結果を図12に示す。いずれの触媒種においても、担持量を $0.1 \sim 30 \text{ mg/cm}^3$ とすることでその効果が大きいことがわかる。また、担持量を $0.5 \sim 10 \text{ mg/cm}^3$ とすることで特に甚大な効果が得られることがわかる。

【0052】

（実施例7）

実施例5と同様にして図1の構造のサンプル素子を作製した。但し、本実施例においては触媒担体としての多孔体25の材料をゼオライト(A)、活性ジルコニア、活性アルミナとした。これら担持材料の粉末に微量の無機結合剤を添加し、プレス成形した後、所定のサイズに切断し700℃で仮焼し、触媒担体用のペレットを作製した。また、さらに触媒として、Pt、Rh、PtおよびRh（50 wt%）、PtおよびPd（50 wt%）をこれらの酸溶液を用いて担持させた。各サンプルでの触媒担持量は、約 3 mg/cm^3 とした。

このように各触媒を担持した担体ペレットを予め空間を形成しておいた焼成済みのサンプル素子のガス処理室25に装填して、本実施例のサンプルとした。実施例5と同様にして、これらサンプルの性能評価を行った。結果を表3に示す。各サンプルにてセンサ出力の低下が大きく抑制されていることから、高い触媒効果が得られていることが分かる。特に、担体にゼオライトを用いた場合には、触媒材料に関わらず良好にセンサ出力が維持されている。また、ジルコニア担体上にRh触媒を担持した場合にも、センサ出力が良好に維持されている。

【0053】

【表 3】

担体材料	センサ出力の変化率 (%)			
	P t	R h	P t + R h	P t + P d
ゼオライト	-1.9	-1.1	-1.2	-1.6
活性ジルコニア	-3.2	-1.1	-1.3	-2.9
活性アルミナ	-2.5	-1.7	-1.6	-2.2

【0054】

(実施例 8)

実施例 7 と同様にして図 1 の構造のサンプル素子を作製した。但し、本実施例においては触媒担体としての多孔体 25 の材料を活性アルミナとし、ジルコニアとセリアの固溶体を高分散に担持した。その担持方法を以下に述べる。まず、塩化第 1 セリウムとオキシ酸塩化ジルコニウムの水溶液を準備し、アンモニア水で中和し共沈させた。これを乾燥・焼成し高活性（高比表面積）のジルコニアとセリアとの固溶体粉末を得た。このときのジルコニアとセリアの組成比は 50 : 50（モル比）とした。この固溶体粉末に活性アルミナ粉と無機結合剤を添加し、ペレット状の多孔体を作製した。このときの固溶体粉末と活性アルミナの重量比は 60 : 40 (wt %) とした。この多孔体ペレットに塩化ロジウム水溶液を含浸させ、乾燥してサンプル素子とした。このときの R h の担持量は、ガス処理室の空間体積に対して $4.5 \text{ mg} / \text{cm}^3$ とした。

このように各触媒を担持した担体ペレットを予め空間を形成しておいた焼成済みのサンプル素子のガス処理室 25 に装填して、本実施例の第 1 のサンプルとした。第 2 のサンプルでは、第 1 のサンプルと同様に高活性なセリア／ジルコニア固溶体粉末を用いたが、この固溶体粉末と活性アルミナに更にゼオライト (A) 粉末を加えて混合し、700℃にて焼成し多孔体ペレットとし、センサ素子に組み込んだ。このときのゼオライト添加量は多孔体ペレットの 40 wt % とした。ここでセリア／ジルコニア固溶体は触媒性の酸化物であるとともに貴金属を担持する担体でもある。

実施例 5 と同様にして、これらサンプルの性能評価を行った。結果を表 4 に

示す。第 1 のサンプルおよび第 2 のサンプルで、センサ出力の低下が著しく抑制されていることから、高い触媒効果が得られていることが分かる。特に、担体にゼオライトを添加した場合には、センサ出力の低下がほとんど見られない。

【 0 0 5 5 】

【表 4】

サンプル	センサ出力の変化率 (%)
第 1 のサンプル素子	- 0 . 7
第 2 のサンプル素子	- 0 . 2

【 0 0 5 6 】

【発明の効果】

本発明によれば、酸素イオン伝導性の固体電解質により囲まれたガス導入孔を有するガス検知室に設置された NO_x および酸素に活性な NO_x 検知電極および酸素に活性で NO_x に活性でない参照電極から構成される NO_x 検知セルと；前記ガス検知室内の固体電解質上に設けられた NO_x 変換電極とその対極とからなる一対の NO_x 変換ポンプセルと；および前記のガス検知室と被検ガス雰囲気との間に設けられ多孔体が充填されたガス処理室から構成された窒素酸化物ガスセンサにおいて、少なくとも変換ポンプセルにより供給される酸素をガス処理室の多孔体に充満させ、被検ガス雰囲気中の還元性ガス、とりわけ炭化水素（HC）を酸化させることにより、被検ガス中に酸素ガスが存在しない状態であっても還元性ガスに影響されずに正確に総 NO_x 濃度を測定することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明センサの一例を示す断面図である。

【図 2】

本発明センサの一例を示す断面図である。

【図 3】

本発明センサの一例を示す断面図である。

【図 4】

本発明センサの一例を示す断面図である。

【図 5】

本発明センサの一例を示す断面図である。

【図 6】

本発明センサの一例を示す断面図である。

【図 7】

本発明センサの一例を示す断面図である。

【図 8】

(a) は本発明センサの一例を示す断面図であり、(b) はガス検知室の上面構造平面図である。

【図 9】

実施例 1 の結果を示すグラフ図である。

【図 1 0】

実施例 2 の結果を示すグラフ図である。

【図 1 1】

実施例 3 の結果を示すグラフ図である。

【図 1 2】

実施例 6 の結果を示すグラフ図である。

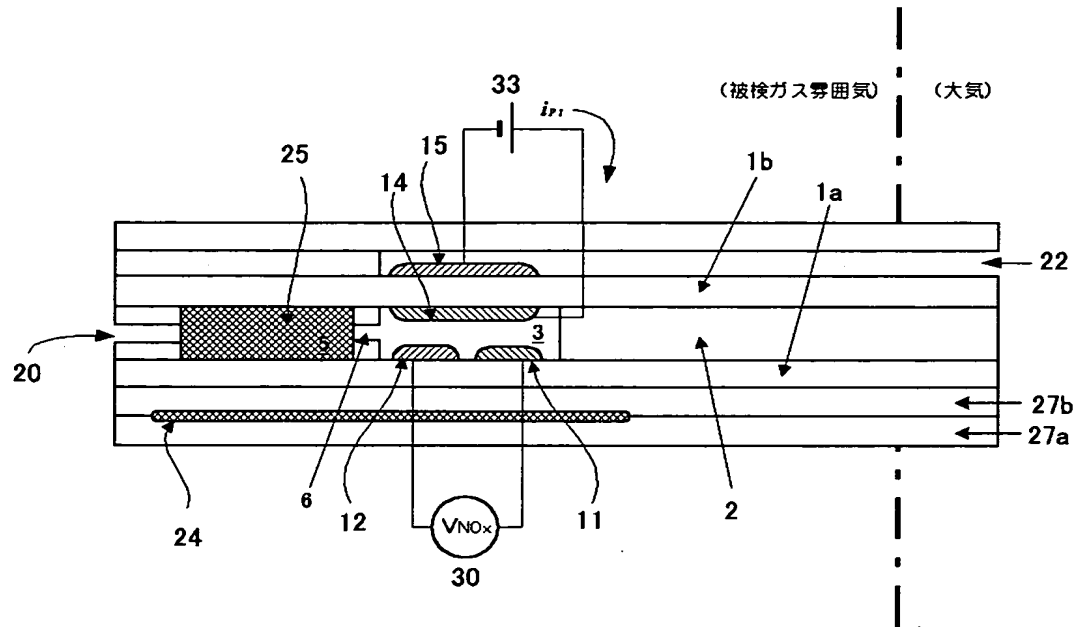
【符号の説明】

- 1 a, 1 c 第 1 の固体電解質基板
- 1 b, 1 d 第 2 の固体電解質基板
- 2 スペース (固体電解質)
- 3 ガス検知室
- 4 酸素ポンプ室
- 5 ガス処理室
- 6 ガス拡散孔
- 1 0 触媒層
- 1 1 NO_x検知電極
- 1 2 参照電極

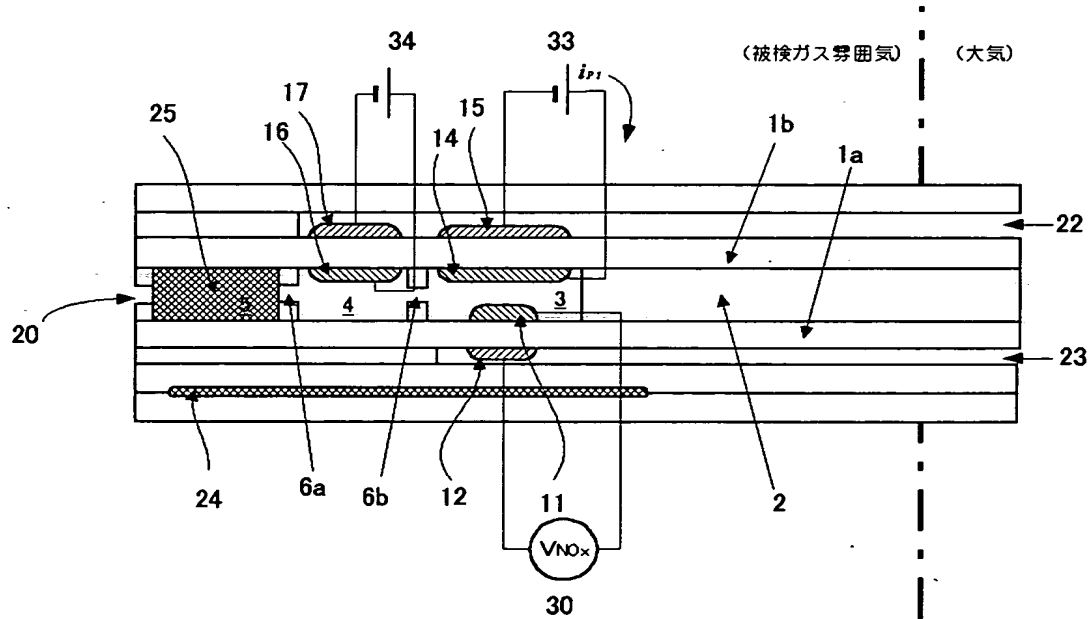
- 1 3 O_2 検知電極
- 1 4 NO_x 変換電極（アノード極）
- 1 5 NO_x 変換電極用対極（カソード極）
- 1 6 酸素供給用ポンプ電極（アノード極）
- 1 7 酸素供給用ポンプ電極（カソード極）
- 1 8 ガス通気路
- 1 9 リード導体
- 2 0 ガス導入口
- 2 1 酸素ポンプ用ガス導入口
- 2 2 大気導入ダクト
- 2 3 大気基準ダクト
- 2 4 a, 2 4 b ヒーター
- 2 5 多孔体
- 2 6 保護層
- 2 7 a, 2 7 b ヒータ基板
- 3 0 NO_x 検知用電位差計
- 3 1 検知室内 O_2 検知用電位差計
- 3 2 演算処理手段
- 3 3 NO_x 変換ポンプセル駆動用電源
- 3 4 酸素ポンプセル駆動用電源

【書類名】 図面

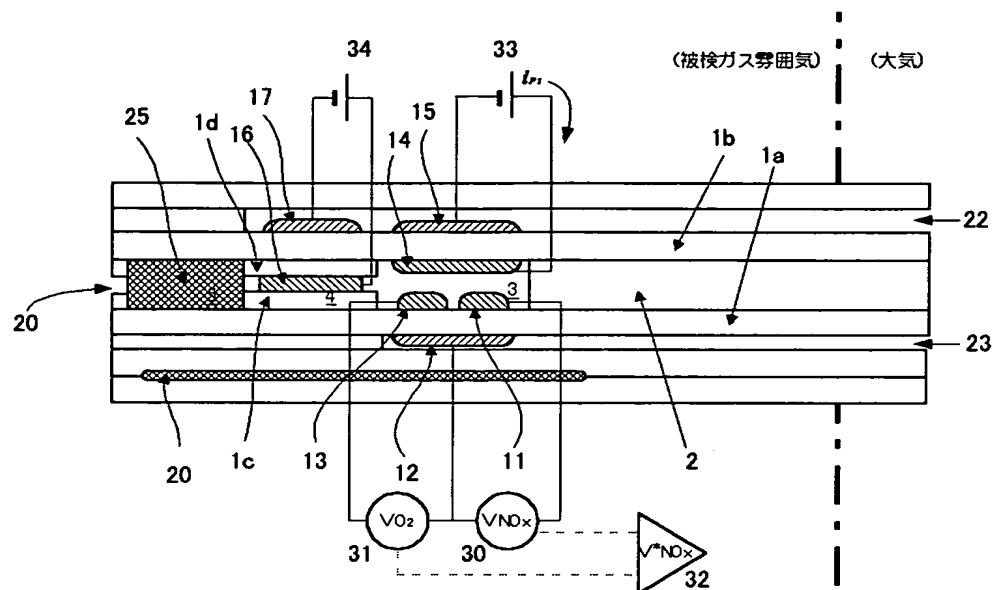
【図 1】



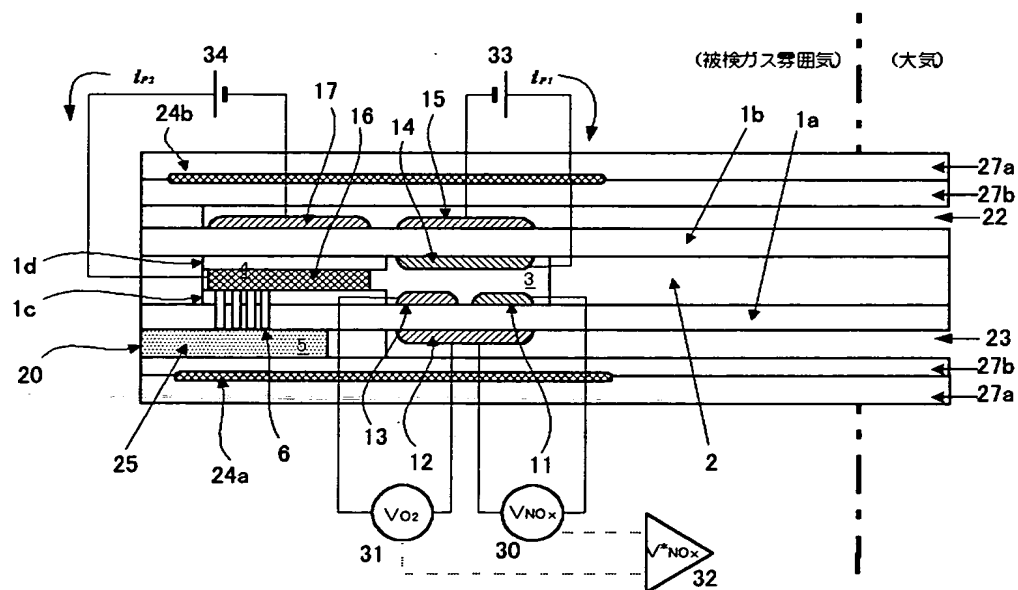
【図 2】



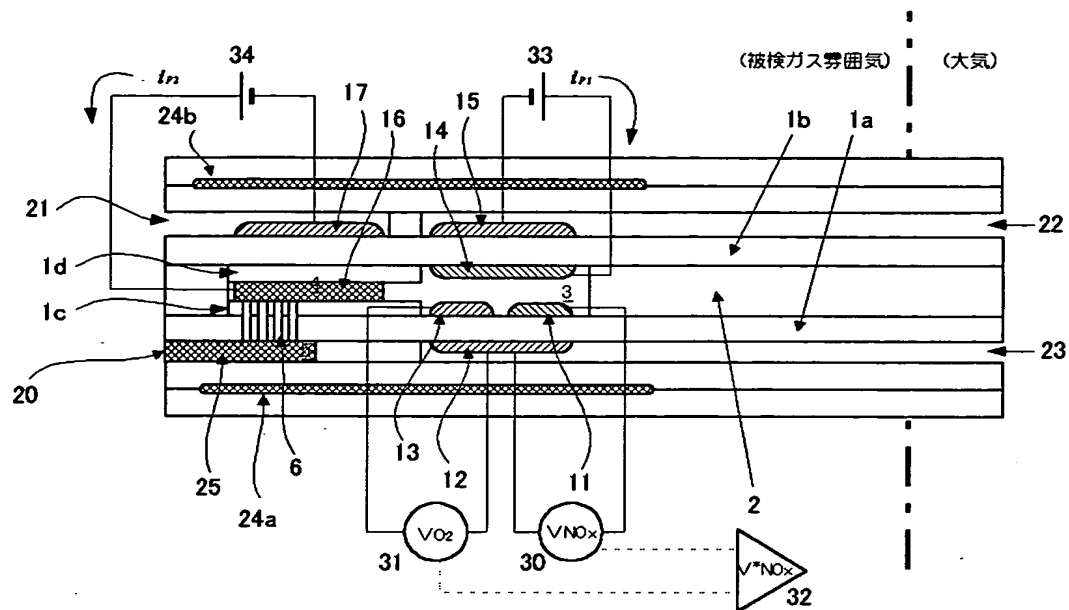
【図 3】



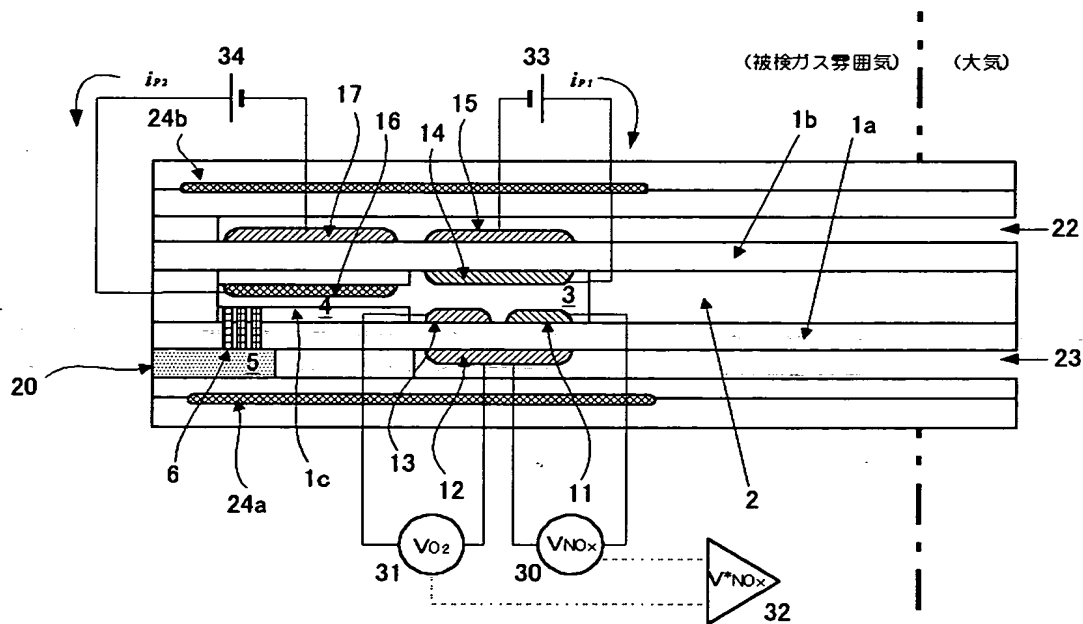
【図 4】



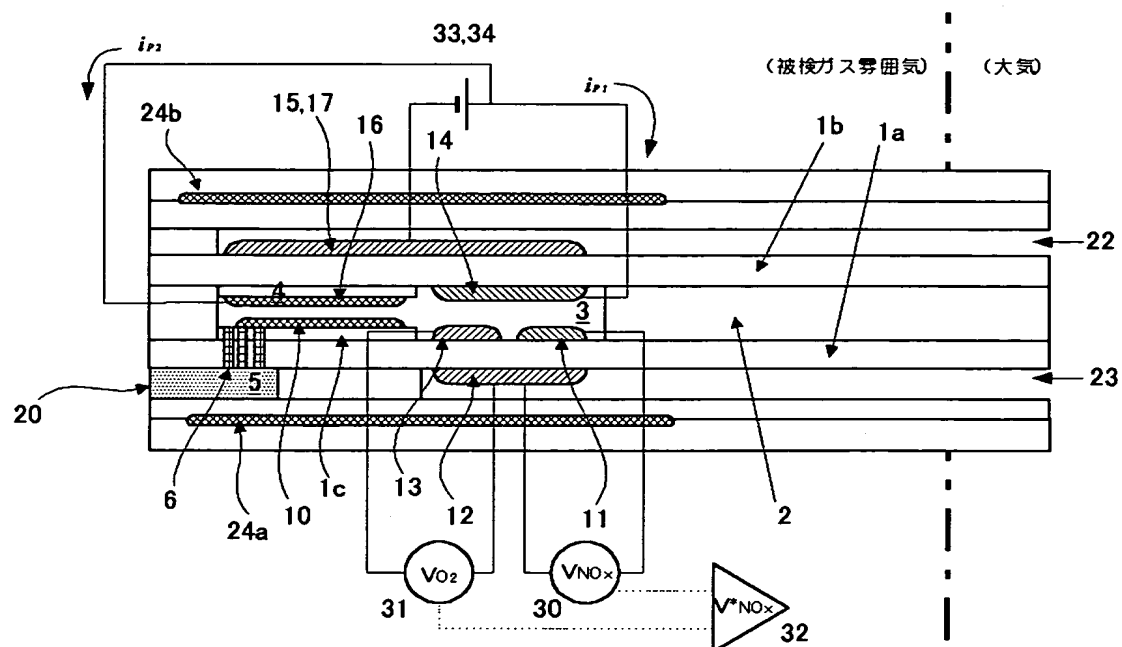
【図 5】



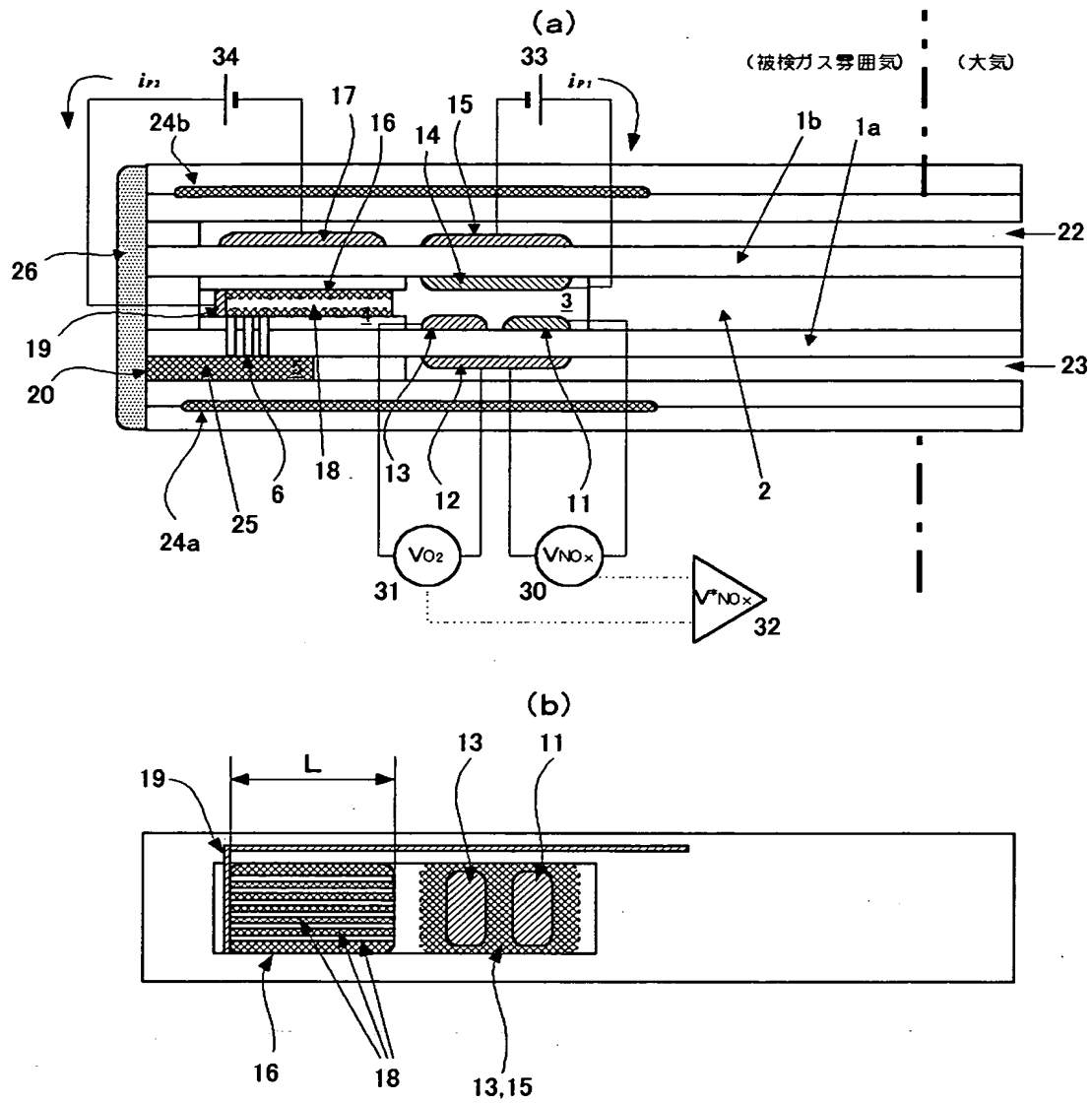
【図 6】



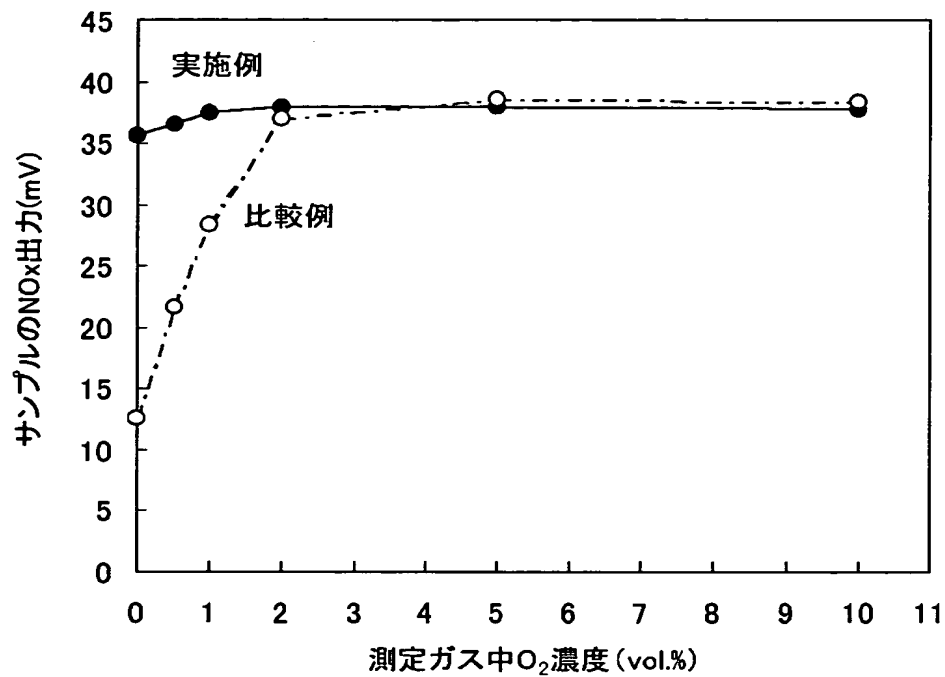
【图 7】



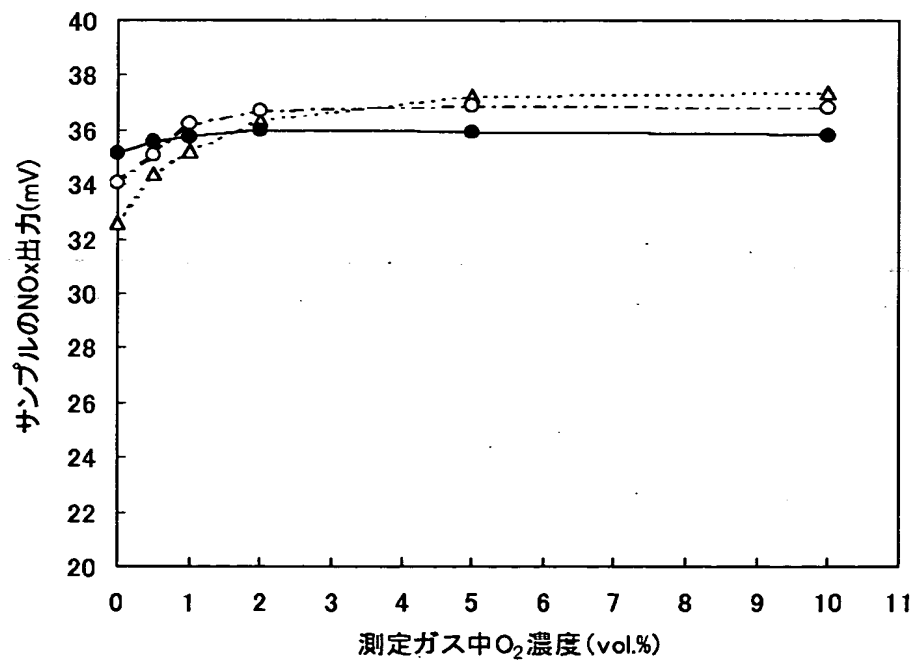
【図 8】



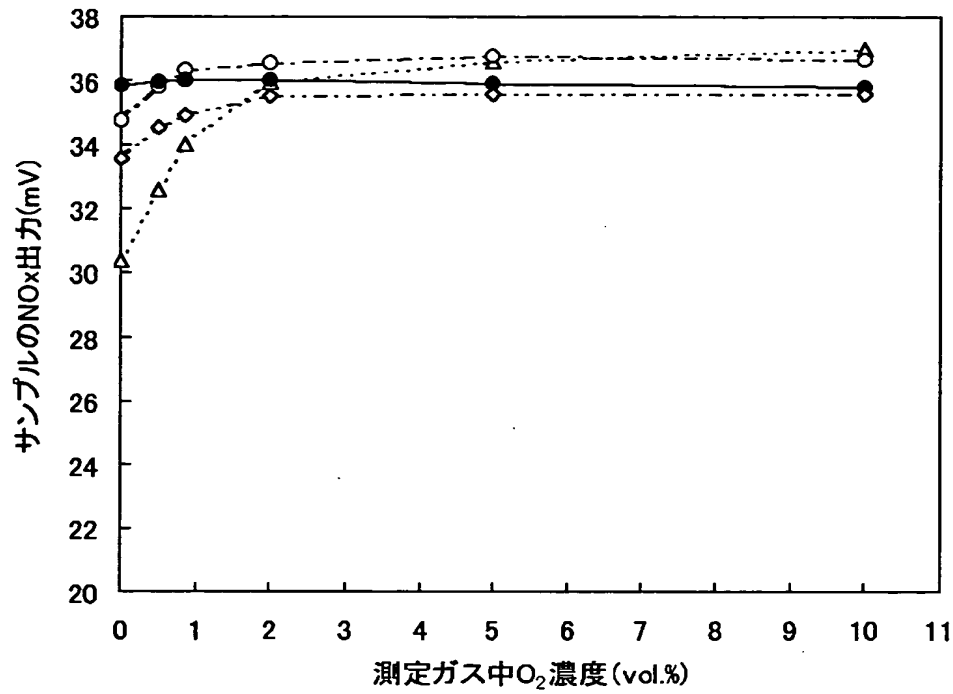
【図 9】



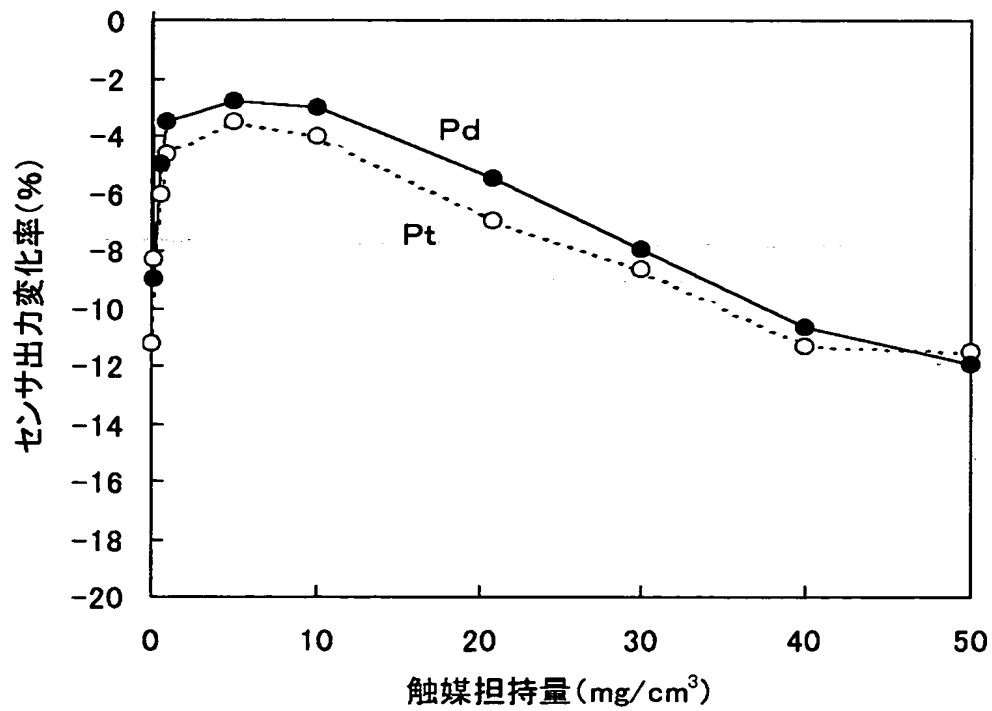
【図 10】



【図 1 1】



【図 1 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高濃度のHCやCO等の還元性ガスが共存していても、総NO_x濃度を正確に測定可能とさせる。

【解決手段】 ガス処理室（5）内に多孔体（25）を配し、多孔体（25）の触媒活性により還元性ガスを酸化除去する。

【選択図】 図1

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 1 - 0 4 1 9 3 4
受付番号	5 0 1 0 0 2 2 7 6 1 1
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 3 年 2 月 2 0 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成13年 2月19日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000139023]

1. 変更年月日 1990年 9月 1日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区九段北1丁目13番5号

氏 名 株式会社リケン